

OPTICAL RECORDING MEDIUM

Patent Number: JP8249721
Publication date: 1996-09-27
Inventor(s): TAMURA NORIHITO;; IKARI YOSHIHIRO;; YASUI TOSHIAKI;; OTA
Applicant(s): HITACHI MAXELL LTD
Requested Patent: ☐ JP8249721
Application: JP19950081714 19950314
Priority Number(s):
IPC Classification: G11B7/24; G11B7/24; G11B7/24; B41M5/26
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a phase change type recording medium having reflectance and a degree of signal modulation fit for standards on CD by specifying the reflectance of a recording medium to reproducing light when the atomic arrangement of the recording layer is in a stable state and that when the atomic arrangement is in a metastable state.

CONSTITUTION: A metallic layer 2 of Au-Co, a protective layer 3, a recording layer 4 of Ge-Te-Sb-Se, a protective layer 5, a reflecting layer 6 of Au-Co and a protective layer 7 of a UV-curing resin are successively formed on a substrate 1. When the atomic arrangement of the recording layer 4 is in a stable state, the reflectance of the resultant recording medium to reproducing light is regulated to $\geq 40\%$, and when the atomic arrangement of the recording layer 4 is in a metastable state, the reflectance of the recording medium to reproducing light is regulated to $\geq 70\%$. These reflectances are ensured by allowing the refractive indexes and thicknesses of the protective layers 3, 5, the refractive index, extinction coefft. and thickness of the recording layer 4 in a stable state and those of the recording layer 4 in a metastable state to satisfy prescribed relations to the wavelength of recording-reproducing light.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-249721

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 0 1	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 0 1 Z
	5 1 1	8721-5D		5 1 1
	5 3 7	8721-5D		5 3 7 J
B 4 1 M 5/26		7416-2H	B 4 1 M 5/26	X

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平7-81714

(22) 出願日 平成7年(1995)3月14日

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 田村 礼仁

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72) 発明者 碓 喜博

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72) 発明者 泰井 俊明

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 川北 喜十郎 (外1名)

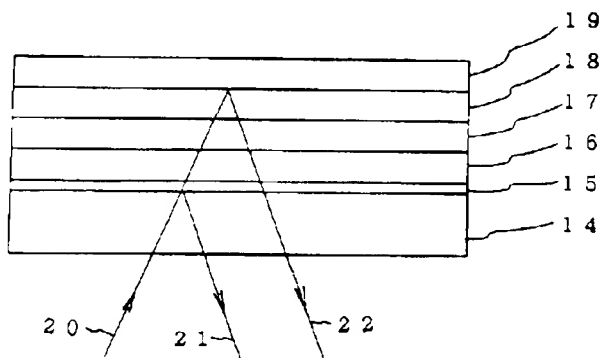
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 C D規格に適合した反射率及び信号変調度を有し、マークエッジ方式で記録再生しても記録マークの変形を防止することができる相変化型記録媒体を提供することにある。

【構成】 基板上に、金属層、第1保護層、記録層、第2保護層、反射層を備える相変化型記録媒体である。記録層が結晶状態から非晶質状態に変化することによって記録が行われる。記録層の原子配列が安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が再生光に対して40%以下であり、記録層の原子配列が準安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が再生光に対して70%以下である。



【請求項1】 基板上に、金属層、第1保護層、記録層、第2保護層及び反射層を備え且つ記録層の原子配列が安定状態から準安定状態に変化することによって記録が行われ、準安定状態から安定状態に変化することによって初期化及び消去が行われる光記録媒体において、記録層の原子配列が安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が再生光に対して40%以下であり、記録層の原子配列が準安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が

$$\exp(-4\pi k_{\text{eff}} d_r / \lambda) \geq 0.65 \quad (2)$$

$$\exp(-4\pi k_e d_c / \lambda) \leq 0.75 \quad (3)$$

$$N\lambda - \lambda/4 + \Delta 1 \leq 2(n_1 d_1 + n_2 d_2) \leq N\lambda + \lambda/4 + \Delta 1$$

(式中、Nは整数である) (4)

$$\lambda/2 + N\lambda - \lambda/4 + \Delta^2 \leq 2n_1 d_1$$

$$\leq \lambda/2 + N\lambda + \lambda/4 + \Delta^2$$

(式中、Nは整数である) (5)

$$\Delta 1 \leq \lambda / 2 \quad (6)$$

$$|\Delta 2| \leq \lambda / 2 \quad (7)$$

10 われる請求項1から4のいずれか一項の光記録媒体

【請求項6】 上記安定状態が結晶状態であり、準安定状態が非結晶状態である請求項1から5のいずれか一項の光記録媒体

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、概して、非晶質・結晶間の相変化により記録が行われる相変化型光記録媒体に関し、特に、反射率及び信号変調度がCD規格に適合した相変化型記録媒体に関する。

【従来の技術】現在、再生専用の光ディスクは音楽用CD、CD-ROMをはじめとして、CD-I、ビデオCDなど、音楽、映像、コンピュータの分野で広く普及している。一般に、光ディスクは、ホリカルホネートなど

[illegible][illegible]

5

保護層、記録層、第2保護層、反射層を備え且つ記録層の原子配列が安定状態から準安定状態に変化することによって記録が行われ、準安定状態から安定状態に変化することによって初期化及び消去が行われる光記録媒体において、記録層の原子配列が安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が再生光に対して40%以下であり、記録層の原子配列が準安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が再生光に対して70%以上であることを特徴と

$$k_a < k_c \quad (1)$$

$$\exp(-4\pi k_a d_r / \lambda) \geq 0.65 \quad (2)$$

$$\exp(-4\pi k_c d_r / \lambda) \leq 0.75 \quad (3)$$

$$N\lambda - \lambda/4 + \Delta 1 \leq 2(n_1 d_1 + n_a d_r + n_2 d_2) \leq N\lambda + \lambda/4 + \Delta 1$$

(式中、Nは整数である) (4)

$$\lambda/2 + N\lambda - \lambda/4 + \Delta 2 \leq 2n_1 d_1$$

$$\leq \lambda/2 + N\lambda + \lambda/4 + \Delta 2$$

(式中、Nは整数である) (5)

$$\left| \begin{array}{c} \Delta 1 \\ \Delta 2 \end{array} \right| \leq \lambda/2 \quad (6)$$

$$\left| \begin{array}{c} \Delta 2 \\ \Delta 1 \end{array} \right| \leq \lambda/2 \quad (7)$$

なる関係を同時に満たすのが好ましい。

【0016】本発明の別の態様に従えば、基板上に第1保護層、記録層、第2保護層及び反射層を備え、第1保護層が屈折率の異なる少なくとも2以上の層からなり、記録層の原子配列が安定状態から準安定状態に変化することによって記録が行われ、準安定状態から安定状態に変化することによって初期化及び消去が行われる光記録媒体において、記録層の原子配列が安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が再生光に対して40%以下であり、記録層の原子配列が準安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が再生光に対して70%以上であることを特徴とする光記録媒体が提供される。

【0017】本発明において、記録層の原子配列の安定状態及び準安定状態とは、代表的には、記録層の原子配列がそれぞれ結晶状態及び非晶状態にあることを意味する。したがって、これに限定されず、層の形状変化

6

する光記録媒体が提供される。

【0015】上記光記録媒体において、第1保護層の屈折率 n_1 及び膜厚 d_1 、第2保護層の屈折率 n_2 及び膜厚 d_2 、安定状態にある記録層の屈折率 n_a 及び消衰係数 k_a 、準安定状態にある記録層の屈折率 n_c 及び消衰係数 k_c 、記録層の膜厚 d_r 並びに記録・再生光の波長 λ に対して、

【数2】

(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

(6)

(7)

することにより、あるいは移動と相変化の両方により状態変化が生じて一方が安定状態に、他方が準安定状態になり得る場合も該当する。

【0018】本発明の光記録媒体を構成する記録層としては、その膜厚方向の平均組成が一般式：

$$[(Ge_x(Te_y)_{1-x-y})(Sb_z(Se_v)_{1-z-v})]_m, MA_n$$

(ただし、 x 、 y 、 z 及び v は原子含有率を表わし、それぞれ $0.30 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.35 \leq y \leq 1$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq v \leq 0.2$ の範囲の値であり、MAはGe、Te、Sb、Se以外の元素)で表されることが好ましい。上記 x 、 y 、 z 、及び v の範囲が好ましい範囲は以下の通りである。

(a) $0.30 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.35 \leq y \leq 1$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.25$ 、 $0 \leq v \leq 0.2$ の範囲、または (b) $0.30 \leq x \leq 0.70$ 、 $y = 1$ 、 0 、

【0019】上記記録層において各元素は以下のように表される。

ここで結晶状態、非晶状態、準安定状態、安定状態については、非晶質は完全に非晶質でなく、結晶部分を含む状態を意味する。また、記録層・保護層・反射層は、

【0019】上記記録層において各元素は以下のように表される。

【0019】上記記録層において各元素は以下のように表される。ここで結晶状態、非晶状態、準安定状態、安定状態については、非晶質は完全に非晶質でなく、結晶部分を含む状態を意味する。また、記録層・保護層・反射層は、

7

能にする。MAで表される元素のうちAu、Ag、Cu、Pd、Ta、W、Ir、Se、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh及びNiなどの融点の高い金属元素は、半導体レーザーなどの長波長光の吸収を容易にして記録感度を高める効果を持ち、また、記録・消去時にも溶融しにくいので結晶化の際に結晶核になりやすく、高速結晶化を促進する。MAで表される元素のうち、Ti、ハロゲン元素、アルカリ金属などの元素は、結晶化速度を向上させ且つ非晶質状態の安定性を向上させる効果を持つ。Tiなどの元素とCoなどの高融点金属とが共存すれば、高速結晶化が可能で、且つ非晶質状態の安定性が高く、記録感度も高くなる。Tiなどの元素とCoなどの高融点金属のいずれか一方を追加する場合、Tiなどの元素を追加した方が、膜形成の容易さの点で好ましいが、耐酸化性は低下する。MAで表される元素のうち、N、O、HおよびArなどの不活性ガスは、熱伝導率を適当な値に設定して記録感度を高める効果を持ち、また、非晶質状態の安定性を向上させる効果がある。これらは結晶粒系を小さくしてノイズレベルを低く抑える効果も持つ。また、MAで表わされる元素のうち、希土類元素などは、1〜5%添加すると再生信号強度を大きくするとともに、結晶化温度を高めることができる。MAで表わされる元素のうち、少なくとも2種類以上が記録層中に含まれる場合、これらは化合物の形で含まれていてもよい。たとえば、 Si_3O_4 、 Al_2O_3 などの酸化物、 ZnS などの硫化物、 MgF_2 などの弗化物、 Si_3N_4 、 Al_3N などの窒化物、 SiC などの炭化物などが挙げられる。これらの化合物は、記録層の光学定数を適当な値に調整して反射率を高くし且つ信号変調度を大きくする効果を持つ。また、熱伝導率を適当な値に調整して記録感度を高める効果もある。MAで表わされる元素を記録層中に添加した場合、これらがGe、Te、Sb及びSeのうちの一つ、二つ以上の元素と化合物を作ってもよい。例えば、 ZnTe 、 AgTe 、 SnTe 、 CrTe などは、融点が高く記録・消去時に溶融しにくいので、結晶化の際、結晶核になりやすく、高速結晶化を可能にする。また、記録層の流動などによる物理的な変形を防ぐ効果も持ち、多数回の書き換えを可能にする。

【0020】上記記録層は膜厚方向の平均組成が上記の範囲内に在り且膜厚方向の組成が変化していてもよい。

また、上記記録層は、記録層中に、 Ge 、 Te 、 Sb 及び Se のうちの一つ、二つ以上の元素と化合物を作ってもよい。例えば、 ZnTe 、 AgTe 、 SnTe 、 CrTe などは、融点が高く記録・消去時に溶融しにくいので、結晶化の際、結晶核になりやすく、高速結晶化を可能にする。また、記録層の流動などによる物理的な変形を防ぐ効果も持ち、多数回の書き換えを可能にする。

【0021】上記記録層は膜厚方向の平均組成が上記の範囲内に在り且膜厚方向の組成が変化していてもよい。

8

が促進される効果がある。また、外部磁場中で記録を行うと、記録層が溶融したときに針状磁性体が外部磁場の方向にそろるので、外部磁場中で記録した、この磁性体がランダムな方向を向いている場合に比べ、異なる構造の結晶状態あるいは非晶質状態を造ることができる。これにより、レーザー光変調と磁界変調を組み合わせて4つの異なる状態を発生させることができる。

【0022】上記記録層を形成する際に、記録層を2層に分割するように、記録層中に中間層を設けることもできる。この中間層により、記録層の冷却時間の制御、結晶化過程の制御等を行うことができる。また、中間層によって分けられた2層の記録層のうち、片方のみに情報を記録したり、両方に記録したりすることで、1つの記録ビットに複数の情報を持たせることも可能である。中間層として、前記の界面層と同様の材料を用いることができるが、その膜厚は10nm以下であることが好ましい。また、中間層は、必ずしも均一に形成される必要はない、アイランド状に形成されていてもよい。

【0023】本発明の光情報記録媒体に用いる保護層は、例えば、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、ポリイミド、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンエチレン（テフロン）などのフッ素樹脂などの有機物より形成されていてもよく、酸化物、弗化物、窒化物、硫化物、セレン化物、炭化物、ホウ化物、ホウ素、炭素、あるいは金属などを主成分とする無機物より形成されていてもよい。また、これらの複合材料でもよい。耐熱性の面で有機物よりも無機物が好ましい。無機物よりなる保護層の場合には、そのまゝの形で電子ビーム蒸着、スパッタリング等で形成してもよいが、反応性スパッタリングや、金属、半金属、半導体のような元素よりなる膜を形成したのち、酸素、硫黄、窒素のうちの一つと反応させるようにすると製造が容易である。無機物保護層の例として、 Ge 、 Te 、 Sb 、 Se 、 Y 、 Ti 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Cr 及び W よりなる群より選ばれた少なくとも二つの元素の酸化物、 CdS 、 ZnS 、 GaS 、 InS 、 Sb_2S_3 、 GeS 、 SnS 、 PbS 、 BiS よりなる群より選ばれた少なくとも二つの元素の硫化物またはセレン化物、 Mg 、 Ca などの弗化物、 Si_3N_4 、 Al_3N などの窒化物、 SiC などの炭化物、 Si_3O_4 、 Al_2O_3 などの酸化物、 ZnS などの硫化物、 MgF_2 などの弗化物、ホウ素、炭素よりなるもので

好ましく、 Ge 、 Te 、 Sb 及び Se のうちの一つ、二つ以上の元素と化合物を作ってもよい。例えば、 ZnTe 、 AgTe 、 SnTe 、 CrTe などは、融点が高く記録・消去時に溶融しにくいので、結晶化の際、結晶核になりやすく、高速結晶化を可能にする。また、記録層の流動などによる物理的な変形を防ぐ効果も持ち、多数回の書き換えを可能にする。

【0029】本発明の光情報記録媒体においては、記録層の全面をあらかじめ結晶化させることによって初期化する必要がある。基板に有機物を用いている場合には記録媒体全体を高温にすることができないので、他の方法で記録層を結晶化させる。その場合、一定時間の通電、スポット径 $2\mu\text{m}$ 以下まで集光したレーザ光の照射、キセノンランプ、水銀ランプなどの紫外線照射と加熱、フッ素化炭素化合物の光の照射、高出力ガスレーザや高出力半導体レーザからの大きな光スポットによる光の照射、あるいは加熱とレーザ光照射との組み合わせなどを行うのが好ましい。高出力ガスレーザや高出力半導体レーザからの光の照射の場合、光スポット径（半値幅） $5\mu\text{m}$ 以上 5mm 以下とすると効果が高い。また、この場合、光スポットの長手方向をトラックと直角にすると初期結晶化に要する時間を短縮できる。結晶化は記録トラック上のみで起こらず、トラック間も非晶質のようになってしまう。一方、たとえばGe、Te、Sb及びSeを主成分とする薄膜を、複数の蒸発源からの回転蒸着によって形成した場合、蒸着直後にはGe、Te、Sb及びSeがほとんど結合していない場合が多い。また、スパッタリングによって形成した場合も原子配列が極めて乱れた状態になる。このような場合は、まず、高いパワー密度のレーザ光を記録トラック上に照射して、場合によっては膜を融解させるのがよい。さらに記録トラック上に低いパワー密度のレーザ光を照射し、結晶化させるのとトラック周囲にわたっての反射率が均一になりやすい。こうして初期化された記録媒体にはデータを記録するには、光照射により記録層を、例えば、結晶状態から非晶質状態への原子配列変化を起こさせることによって実行する。この際、記録層に大きな物理的な変形を生じさせることのない照射時間及び光パワーで行われる。

【0030】本発明の記録媒体の形成は、ディスク状のみならず、テープ状、テープ状などの種々の形状にも得る。

【0031】本発明の光記録媒体は、マーク形成方法により記録・再生が行われる記録媒体であることが好ましい。マーク形成方式での記録・再生には記録マークの端部位置の精度が要求され、本発明の相変化型材料では記録時に記録マークの変形が極めて少ないからである。

【0032】記録膜のデータを書き替える場合、新しいデータは、既記録データが一旦消えた後に記録されるのではなく、直接書き替えることで記録されるが、一般

に残りの影響を低減することができ。また、このような消え残りはトラック中心部ではなく左右の側に偏在し易いので、トラックに直角方向に配置した複数のダイテクターそれぞれの入射する反射光には差が生じることになる。一方、新たに記録した信号はトラックの左右の側での対称性が良い。従って、トラックの片側のダイテクターとその反対側のダイテクターの信号の差を取り、適当な倍数をかけてこれらの信号の和から差を引けば、消え残りに基づく信号を小さくすることができる。これらの消え残り抑制方法は、結晶と非晶質間の相変化型材料に限らず、相変化などの原子配列変化によって記録する他の材料にも適用しても有効である。

【0033】本発明のように、非晶質状態等の不安定状態の反射率を低くし且つ結晶状態等の安定状態の反射率を高く設定すると、ダイレクトオーバーライターによって新しく記録したマークに歪みが生じにくいという利点があるが、記録波形を歪失することによってさらに効果を損ねることができ。例えば、矩形の記録波形を複数のパルスに分割するマルチパルス記録方式では、記録マークの後端に熱が蓄積するのを防ぎ、記録マークの前端と後端で対称性のよいマークを形成することができ。N-T(N=3~11)のEFM信号を記録する際に、1-Tごとに1つのパルスをN個発生する方法や、(N-1)個発生する方法は、簡単な回路でマルチパルス波形を作ることができ且つ対称性が良い。ラングターの小さい記録マークを形成することができる。この方法でパルス幅を全てのパルスで一定とすると、極めて単純な回路でマルチパルスを発生することができるので、安価なドライバを供給できるという利点を持つ。一方、パルス幅を変えた場合には、より対称性の高い記録マークを形成することが可能となる。パルス幅を変える方法としては、最初のパルスのみを長くして温度上昇しにくいマーク前端部の温度をすみやかに上昇させる方法や、後のパルスほどパルス幅を長くする方法などがある。後のパルスを長くする方法は、結晶化速度の速い記録膜を用いた媒体で低速（CD-ROMの標準速度、倍速）で回転させて記録を行う場合に特に効果がある。媒体を低速で回転させる記録層に熱が蓄積し易くなり、記録層の冷却時間が長くなる。すると、非晶質記録マークを形成するため記録層を溶融しても、冷却中に結晶化がおり記録マークが形成できなくなる。このとき、マーク後端部に相当する最後のパルス付近では、一帯熱し、冷却時間が

短縮される。また、前記したように、熱が蓄積し、冷却時間が長くなることで、記録層の結晶化が促進され、記録層の結晶化が促進される。このように、記録層の結晶化が促進されることで、記録層の結晶化が促進される。このように、記録層の結晶化が促進されることで、記録層の結晶化が促進される。

短縮される。また、前記したように、熱が蓄積し、冷却時間が長くなることで、記録層の結晶化が促進され、記録層の結晶化が促進される。このように、記録層の結晶化が促進されることで、記録層の結晶化が促進される。このように、記録層の結晶化が促進されることで、記録層の結晶化が促進される。

短縮される。また、前記したように、熱が蓄積し、冷却時間が長くなることで、記録層の結晶化が促進され、記録層の結晶化が促進される。このように、記録層の結晶化が促進されることで、記録層の結晶化が促進される。

短縮される。また、前記したように、熱が蓄積し、冷却時間が長くなることで、記録層の結晶化が促進され、記録層の結晶化が促進される。このように、記録層の結晶化が促進されることで、記録層の結晶化が促進される。

13

パルス幅とパルスパワーにして、それぞれのパルスのエネルギーをほぼ一定にするのが好ましい。パルス幅のみあるいはパルス幅とパルスパワーの両方を変える場合、記録を行うマークのマーク長、直前及び直後の記録マークとの間隔、直前及び直後の記録マーク長等の間数として、記録マークが最適なるように予め決めておくてもよいし、媒体の一部に試し書き領域を設けて、適宜その領域に試し書きを行い、記録マークが最適となるようにその都度調整してもよい。

【0034】また、新しい記録マークを形成する前に、連続光による消去を行うと、より対称性の高い記録マークを形成することができる。連続光消去は、記録を行う光ヘッドで行ってもよいし、それとは別の消去用ヘッドで行ってもよい。また、連続光消去用の光の波長を記録用のものと変えることもできる。この場合には、記録用の半導体レーザとそれとは波長の異なる連続光消去用の半導体レーザを一つの対物レンズで集光してもよく、もちろん2つのヘッドを用いてもよい。

【0035】本発明の光記録媒体は、線速1、2m/s以上で固相消去を行えることが好ましい。固相消去を行えば消去時に記録膜が溶融しないので、記録層が流動、偏析を起こさなく、書き換え回数が向上する。また、線速1、2m/s以上で記録消去する場合は、その使用線速以上で固相消去できる記録層を用いるのが好ましい。

【0036】

【作用】本発明の光記録媒体は、記録層の原子配列が安定状態にあるとき、すなわち記録媒体が初期化状態にあるとき、記録媒体の反射率が低いため、記録層の光吸収率が大きくなり、記録を行う際、少ないレーザーパワーで高感度記録することが可能となる。また、古い情報の上に新しい情報を直接記録するタイムクトオーバーライトを行う場合、記録マーク（非晶質状態）の反射率を消去状態（結晶状態）の反射率より高く設定しているため、古い記録マークの部分に照射された光は吸収されにくく、

14

記録マークのなかった部分に照射された光は吸収されやすい。図8に、従来の相変化型の記録媒体において、古い記録マークの上に新しいマークを記録する場合の反射率の分布35を示した。これまで、古いマーク31部分は反射率が低かったため、記録時に高いエネルギーの光は、新しいマーク32が重なる部分33に一層吸収されていた。さらに、熱伝導率は記録マークが存在する非晶質部分が低いために、新しい記録マークの先端部分33には熱が一層蓄積し易くなる。この蓄積された熱は、部分33から徐々に拡散するため、記録マーク32の先端部分33が変形し易くなる。これに対して、本発明では、記録マークと初期化部分で反射率分布を反転しているために、古い記録マークと重なる新しい記録マーク部分33に熱が蓄積しにくくなる。一方、熱伝導率は記録マークの方が初期化されている部分より小さいので、熱の蓄積が少ない部分33に熱が留まり易く、逆に熱が蓄積された部分（マーク32の部分33以外の領域）から熱が逃げ易くなる。この結果、古い記録マークが残っていた部分とそうでない部分にレーザー照射して新たな記録マークを形成しても、熱の吸収率と伝導率による記録マークに与える影響が相殺されて、マークの歪みが従来の相変化型記録媒体におけるマークに比べて一層小さくなる。

【0037】本発明において上記のような反射率の条件を満たすには、第1及び第2保護膜、並びに記録層の膜厚及び屈折率を以下のように調整することで達成することができる。すなわち、第1保護層の屈折率 n_1 及び膜厚 d_1 、第2保護層の屈折率 n_2 及び膜厚 d_2 、安定状態にある記録層の屈折率 n_3 及び消衰係数 k_3 、準安定状態にある記録層の屈折率 n_4 及び消衰係数 k_4 、記録層の膜厚 d 、並びに記録・再生光の波長 λ に対して、

【0038】

【数3】

30

$$k_a < k_c \quad (1)$$

$$\exp(-4\pi k_a d_r / \lambda) \geq 0.65 \quad (2)$$

$$\exp(-4\pi k_c d_r / \lambda) \leq 0.75 \quad (3)$$

$$N\lambda - \lambda/4 + \Delta 1 \leq 2(n_1 d_1 + n_a d_r + n_2 d_2) \\ \leq N\lambda + \lambda/4 + \Delta 1$$

(式中、Nは整数である) (4)

$$\lambda/2 + N\lambda - \lambda/4 + \Delta 2 \leq 2n_1 d_1 \\ \leq \lambda/2 + N\lambda + \lambda/4 + \Delta 2$$

(式中、Nは整数である) (5)

$$|\Delta 1| \leq \lambda/2 \quad (6)$$

$$|\Delta 2| \leq \lambda/2 \quad (7)$$

なる関係を同時に満たすように記録媒体を構成する。

【0039】式(1)は、波長 λ の光に対して、記録層が非晶質状態のような準安定状態にある場合の方が、結晶状態のような安定状態よりも光を吸収しにくい材料の条件を示す。式(2)及び(3)の左辺は、膜厚 d_r の記録層を光が透過するとき、記録層に入射した光の振幅に対する記録層を透過した光の振幅の比を示す。式(2)においては、記録層が準安定状態に有るときは、光が記録層を透過する望ましい範囲を示している。図4に、この場合の光記録媒体からの光の反射の様子を示す。比較的多くの光量が記録層17を透過するため、記録媒体からの反射光全体のうち、第2保護層18と反射層19との界面からの反射光の寄与が大きい。従って、基板14と金属層15との界面での反射光21（以下、反射光1という）と第2保護層18と反射層19との界面での反射光22（以下、反射光4という）との間で干渉作用を起こせることで、記録媒体全体の反射率を向上させることができる。この干渉作用の影響を第1保護層16と第2保護層18の膜厚との関係で調査してみたところ、第1保護層16の膜厚と第2保護層18との膜厚の和が一定であれば記録媒体全体の反射率が略一定になることがわかった。すなわち、第1及び第2保護層の膜厚に対して、図5に示したような等反射率線23が書けることになる。ここで、簡単のため、記録層の膜厚、屈折率等

に、基板14と金属層15との界面での反射光21（反射光1）と第1保護層16と記録層17との界面での反射光26（反射光2）との干渉が全体の反射率に大きな影響を及ぼすことになる。全体の反射率に対する第1保護層16及び第2保護層18の膜厚の関係を調べてみると、図7に示したような等反射率線を書くことができ、記録媒体全体からの反射率は殆ど第1保護層16の膜厚のみに依存している。

【0041】図5と図7とを重ねてみると、記録層が非晶質状態であるときの全体の反射率 R_a が最大になるような等反射率線24と、記録層が結晶状態であるときの全体の反射率 R_c が最小になるような等反射率線25とが交差する点があり、この点の周囲の比較的広い領域で結晶と非晶質との間の反射率差を大きくとれることがわかる。従って、(2)及び(3)式を満足することで、第1及び第2の保護層の膜厚に対して広いマージンを保ちながら、結晶と非晶質との間において反射率差を大きく取ることが出来る。

【0042】式(4)～(7)は、 R_a が70%以上であり、 R_c が40%以下となるための条件を示している。式(4)は、記録層が非晶質状態等の準安定状態にある場合に、基板と金属層との界面での反射光（反射光1）と第2保護層と反射層との界面での反射光（反射光4）とが干渉して強め合う条件。

【0043】式(5)は、 R_a が70%以上であり、 R_c が40%以下となるための条件を示している。

式(6)及び(7)は、記録層が非晶質状態等の準安定状態にある場合に、基板と金属層との界面での反射光（反射光1）と第2保護層と反射層との界面での反射光（反射光4）とが干渉して強め合う条件。

式(8)は、 R_a が70%以上であり、 R_c が40%以下となるための条件を示している。

(式中、Nは整数である)

式(9)は、図5に示したような等反射率線23が書けること、すなわち、記録層の膜厚、屈折率等が一定である場合に、記録媒体全体の反射率が略一定になることを示している。

17

を考慮しない場合の反射光1に対する反射光4の位相のずれを示している。Δ1は各層の材料や膜厚によって種々の値をとることができ、絶対値として最大λ/2までの値を取り得るが、例えば、金属層と反射層にAuを主成分とする材料、第1及び第2保護層に屈折率が2程度の材料、記録層に非晶質状態の屈折率が4程度であり消

$$N\lambda - \lambda/4 + \lambda/20 \leq 2(n_1 d_1 + n_2 d_2) \leq N\lambda + \lambda/4 + \lambda/20$$

(式中、Nは整数である) (4')

このとき、N=1が最も好ましい。

【0045】式(5)は、記録層が結晶状態等の安定状態にある場合に、基板と金属層との界面での反射光(反射光1)と第1保護層と記録層との界面での反射光(反射光2)とが干渉して弱め合う条件；

【0046】

【数6】

$$2n_1 d_1 \leq \lambda/2 + N\lambda + \Delta 2$$

(式中、Nは整数である)

からのずれがλ/4以下である条件を示しており、この条件を満足することで反射率40%以上となることがわかった。なお、式中のΔ2は、光路差を考慮しない場合の反射光1に対する反射光2の位相のずれを示している。Δ2は各層の材料や膜厚によって種々の値をとることができ、絶対値として最大λ/2までの値を取り得るが、例えば、金属層と反射層にAuを主成分とする材料、第1及び第2保護層に屈折率が2程度の材料、記録層に結晶状態の屈折率が5.5程度、消衰係数が4程度の材料を用いた場合、Δ2を計算するとλ/3程度となる。それゆえ、式(5)は、以下のようになる。

【0047】

【数7】

$$\lambda/2 + N\lambda - \lambda/4 + \lambda/3 \leq 2n_1 d_1$$

$$\leq \lambda/2 + N\lambda + \lambda/4 + \lambda/3$$

(式中、Nは整数である) (5)

このとき、N=0が最も好ましい。

【0048】本発明の光記録媒体として、以下のような材料、すなわち、

金属層及び反射層：Auを主成分とする材料

18

消衰係数が1程度の材料を用いた場合、Δ1を計算するとλ/20程度となる。それゆえ式(4')は、以下のようになる。

【0044】

【数5】

記録層：4~27nm

第1保護層と第2保護層の和：129~250nm

【0049】

【実施例】

実施例1

本発明に従う光情報記録媒体を以下のようにして作製した。直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート樹脂板の表面に、幅0.6μm、深さ60nmのU字型の案内溝が1.6μmピッチであらかじめ形成された基板を用意した。この基板を、複数のスパッタ室を持ち、膜厚の均一性及び再現性に優れたマグネトロンスパッタリング装置内の第1のスパッタ室内に配置した。ターゲットとしてAuCo合金を用い、スパッタガスとしてアルゴンガスをを用いて基板上に厚さ18nmのAuCo金属層を形成した。次いでこの基板を、第2のスパッタ室に移動した後、ターゲットをZnSとSiO₂の混合物として、アルゴンガス中で厚さ135nmの(ZnS)₉₀(SiO₂)₁₀(モル%)第1保護層を形成した。同様にして、第3のスパッタ室内で、ターゲットをGeTeSbSe焼結体として、アルゴンガス中で厚さ10nmのGeTeSbSe記録層を形成した。次いで、第4のスパッタ室内でターゲットをZnSとSiO₂の混合物として、アルゴンガス中で、厚さ30nmのZnS₉₀(SiO₂)₁₀第2保護層を形成した。最後に、第5のスパッタ室内で、ターゲットをAuCo合金として、アルゴンガス中で、厚さ35nmのAuCo反射層を形成した。積層された基板をスパッタリング装置から取り出し、最上層の上に紫外線硬化樹脂保護層をスピンコートした。こうして得られた光記録媒体の断面図を同1に示す。本実施例の光記録媒体は、ポリカーボネート基板1上に、AuCo系金属層

【0049】本発明の光記録媒体の断面図を示す。

【0050】本発明の光記録媒体の断面図を示す。図1に示すように、本発明の光記録媒体は、基板1上に、金属層2、反射層3、第1保護層4、記録層5、第2保護層6、及び紫外線硬化樹脂保護層7を積層した構成を有する。

【0051】本発明の光記録媒体の断面図を示す。

【0052】本発明の光記録媒体の断面図を示す。

【0053】本発明の光記録媒体の断面図を示す。

【0054】本発明の光記録媒体の断面図を示す。図1に示すように、本発明の光記録媒体は、基板1上に、金属層2、反射層3、第1保護層4、記録層5、第2保護層6、及び紫外線硬化樹脂保護層7を積層した構成を有する。

【0055】本発明の光記録媒体の断面図を示す。図1に示すように、本発明の光記録媒体は、基板1上に、金属層2、反射層3、第1保護層4、記録層5、第2保護層6、及び紫外線硬化樹脂保護層7を積層した構成を有する。

(ZnS)と(SiO₂)、第1及び第2保護層:2.0-0.0i
Ge,Te,Sb-Se 記録層:4.14-0.89i(非晶質)

5.52-3.80i(結晶)

ここで、屈折率及び消衰係数を分光エリクソメータにより測定した。また、記録層については透過率と反射率の値からMa 1 e法によっても算出した。

【0051】上記のように作製したディスクを、ドライバ装置にて線速1.2m/sで回転させながら、波長780nmの半導体レーザーを用いて、自動焦点合わせを行った。この際、レーザー強度を記録が行われない程度に保ち、記録ヘッド中のレンズを集光した後、基板を通して記録層に照射してその反射光を極出することによって記録層上に焦点が来るように調整した。このようにして自動焦点合わせを行いながら、さらに案内溝の中心に光スポットの中心が常に一致するようにヘッドを駆動してトラッキングを行った。このとき、特別に作製した案内溝のない部分での反射率は7.4%、案内溝の部分での反射率は7.0%であった。

【0052】次いで、トラッキングを行いながら、9mWのレーザー光を連続的に照射することによって記録トラック上の記録層を加熱し、各元素を反応及び結晶化させて記録層の初期化を行った。初期化後の反射率は、案内溝のない部分で2.5%、案内溝の部分で2.1%であった。このとき、記録層には大きな物理的な変形は認められなかった。

【0053】次いで、ディスクの線速を1.2m/sに保って、11Tの繰り返し信号を、1.5mWのレーザー光パワーで記録したところ、記録部分の反射率は17.0%に上昇した。信号変調度を記録部分の反射率(信号強度)に対する記録部分と未記録部分の反射率の差(信号強度差)と定義すると、このとき得られた信号変調度は17.0%となった。こうして一度記録されたトラック上に、3Tの繰り返し信号をオーバーライト記録した。この際、記録、消去及び再生を回2に示したようなオーバーライト波形で行った。記録パワーは、最初の記録時と同じに1.5mWとし、消去パワー及び再生パワーはそれぞれ、9mW及び5mWとした。3T信号記録時の信号変調度4.5%が得られた。この際、11T信号の消去比は13.0dBであった。

【0054】上記のようにして作製したディスクを、9mWの連続光で初期化後、まず3T信号を記録し、その

後11T信号をオーバーライトした場合も、同様の信号変調度及び3T信号の消去比が得られた。さらにこのオーバーライト操作を、1000回繰り返したが、その後これらの値はほとんど変化しなかった。消去パワーを1.2mW以上に上げて溶融消去を行った場合、オーバーライト回数が10回後、消去比が2.5dB以下に低下し、11Tの信号の変調度も5.0%となった。

【0055】次いで、レーザーパワーを1.5mWと9mWとの間で変調して、EFM信号を記録し、これを波長780nmの光スポットを有するCD-ROMテストに装着し、ブロックエラー率(BLER)を測定した。このときのC1エラー率は0.3%と良好な値を示した。

【0056】上記と同じ実験を、記録パルスを複数回パルスに分割して行った。まず、11T信号を記録する場合に、パルス幅77nsのパルスを231ns周期で11個発生させることによって行い、3T信号を記録する場合には、同じパルスを同じ周期で3個発生させることによって行った。この方法で記録を行うと、記録マークの対称性が増し、ラングターが減少した。また、この方法においてパルスの数を1個減少させたり、1つのパルスから次のパルスまでの間のレーザーパワーを0mWあるいは再生光のパワー近くまで下げることで、さらにラングターが減少し、C1エラー率が減少する効果があった。また、各パルスのパルス幅を変え、先頭パルスに近い程パルス幅を短くすると、再結晶を防止する効果が確認された。このとき、先頭パルスに近いほどパワーを大きくするとさらに効果があった。9mWの連続光で消去を行った後、ダイレクトオーバーライトによって新しい情報を書き込んだところ、連続光消去を行わない場合に比べてラングターが減少した。

【0057】上記のディスクにおいて記録層の膜厚(第1保護層の膜厚を保持したまま、第2保護層の膜厚を去1のように変化させ)種々のディスクを作製した。各ディスクの反射率及び記録に必要なレーザー光パワーは表1のように変化した。

【0058】

【表1】

21

22

第2保護層の膜厚 nm	ディスク反射率 % (非晶質)	ディスク反射率 % (結晶)	記録に必要なレ ーザパワー mW
0	71	25	25以上
5	71	25	25
10	72	24	20
20	74	22	17
30	74	21	15
50	72	24	14
80	71	25	13
100	70	26	12
110*	64	28	11

(*: 比較例)

【0059】また、上記のディスクにおいて、記録層の膜厚と第2保護層の膜厚を、それぞれ、10nm及び30nmに維持し、第1保護層の膜厚を表2のように変化させて種々のディスクを上記実施例の操作に従って作製

した。得られた各ディスクの反射率を表2に示す。

【0060】

【表2】

第1保護層の膜厚 nm	ディスク反射率 % (非晶質)	ディスク反射率 % (結晶)
90*	64	41
100	70	30
114	71	28
135	74	21
160	74	21
200	70	28
220*	64	41

(*: 比較例)

【0061】また、上記のディスクにおいて、第1及び第2保護層の膜厚を、それぞれ、135nm及び30nmに維持したまま、記録層の膜厚を表3のように変化して種々のディスクを上記実施例の操作に従って作製し

た。得られた各ディスクの反射率は表3に示す。

【0062】

【表3】

記録層の膜厚 nm	ディスク反射率 % (非晶質)	ディスク反射率 % (結晶)
3*	8.0	5.5
5	7.8	3.0
10	7.4	2.1
30	7.0	2.3
35*	6.0	2.5

(*: 比較例)

【0063】以上のことより、前述の式(2)及び(5)を満たす範囲の膜厚に設定すると、非晶質状態の反射率70%以上、結晶状態の40%以下を実現でき且つ感度良く記録できることがわかる。なお、記録感度の点から、第2保護層の膜厚は、好ましくは5nm以上、さらに好ましくは10nm以上、最も好ましくは20nm以上である。

【0064】上記の実験に用いた記録層のGeとTeの含有量の比を0.30から0.70の間で、SbとSe

の含有量の比を0.35から1の間の種々の範囲で変えた場合に上記とほぼ同様の結果が得られた。

【0065】また、GeとTeの含有量の比と、SbとSeの含有量の比のそれぞれを一定に保って、(Ge+Te)と(Sb+Se)の含有率の比を0から0.45の範囲で変えて、固相消去が可能な最大の線速を調べた。

【0066】

【表4】

Sb+Se 合計含有率	線速 (m/s)
0	6.0
0.01	5.0
0.25	2.8
0.40	1.2
0.45	1.2m/sで固相消去できない

【0067】次に、上記の範囲でSbとSeの合計含有率を変え、線速1.2m/sで3T信号と1T信号を記録パワー15mW、消去パワー9mWで交互に1000回書換えて、消去比を調べた。

【0068】

【表5】

Sb+Se 合計含有率	消去比 (dB)
0	2.0

0.10

0.20

【0069】なお、SbとSeの合計含有率が0.45以下の場合は融点を下げたことにより、書換回数10

10 SbとSeの合計含有率にかかわらず、書換回数10回で消去比が2.5dB以下になった。

【0070】記録層と保護層の間は、記録層に接した少なくとも一方に界面層としてAu、Ti、W、Co、Cr、Mo、Si、Ge等の高融点金属元素や半導体元素及びこれらの合金材料、Si、Al、Y、Zr等の酸化物、Zn、Pbなどのセレン化合物や硫化物、Si、Al、Ta等の窒化物、Mg等のフッ化物、B、Si等の炭化物等からなる層を設けたところ、書換回数を向上する効果があった。この界面層を、アイソンドットに形成しても同様の効果が確認された。

本発明は、記録層と保護層の間は、記録層に接した少なくとも一方に界面層としてAu、Ti、W、Co、Cr、Mo、Si、Ge等の高融点金属元素や半導体元素及びこれらの合金材料、Si、Al、Y、Zr等の酸化物、Zn、Pbなどのセレン化合物や硫化物、Si、Al、Ta等の窒化物、Mg等のフッ化物、B、Si等の炭化物等からなる層を設けたところ、書換回数を向上する効果があった。この界面層を、アイソンドットに形成しても同様の効果が確認された。

本発明は、記録層と保護層の間は、記録層に接した少なくとも一方に界面層としてAu、Ti、W、Co、Cr、Mo、Si、Ge等の高融点金属元素や半導体元素及びこれらの合金材料、Si、Al、Y、Zr等の酸化物、Zn、Pbなどのセレン化合物や硫化物、Si、Al、Ta等の窒化物、Mg等のフッ化物、B、Si等の炭化物等からなる層を設けたところ、書換回数を向上する効果があった。この界面層を、アイソンドットに形成しても同様の効果が確認された。

25

【0072】上記実施例において、記録層中に極めて小さい針状磁性体である α -Fe、フェライト、バリウムフェライト、ペリサシバンクフェライト、 α -FeOOH、 α -FeO(OH)、 α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄、Co-Ni、Co-Cr、CoOまたはCo-Pt等を均一に分散または析出させたところ、これらを核として結晶化が促進され、また、外部磁場中で記録を行ったときに、外部磁場だけで記録した場合と異なる構造の結晶状態あるいは非晶質状態を造ることができた。

【００７３】本発明の記録媒体の記録層は、単一の円形なトラックによるオープン・サイドが可能であるが、これらの記録層に、一旦消去した後記録を行うか、あるいは重ね書きによって記録書き換えを行う場合、同じ記録トラックに前に書かれていた信号の消え残りが発生することがある。消え残りは、前記のように結晶領域近くからの再生信号レベルを一定レベルに揃えることによって低減することができた。また、トラックの片側からの反射光を抽出するのダイテクターとその反対側のダイテクターの信号の差を取り、適当な倍数をかけてこれらの信号の和から差し引くことによって、消え残り成分を小さくすることができた。

【００７４】本実施例で得られた記録媒体から記録層部分のみを取り出して６０℃相対湿度９５％の条件下に１０００時間置いて耐酸化性試験を実施した。１０００時間後の記録層部分はほとんど酸化されていないかった。

【0075】 实施例 2

第1保護層としてZnS—SiO₂系透明層とSiO₂系透明層からなる2層保護層を用い、Au—Cr系金属層を形成しなかった以外は、実施例1と同様のプロセス装置を用いて同様の操作により、本発明に従う光ディスクを作製した。図3にこの例により得られた光ディスクの断面図を示す。図3の光ディスクは、ポリカーボネート基板8上に、ZnS—SiO₂系透明層とSiO₂系透明層からなる第1保護層9と、Ge—Fe—Si—B—S系記録層10（組成は実施例1と同じ）と、ZnS—SiO₂系第2保護層11と、Au—Cr系反射層12と、紫外線硬化樹脂保護層13を積層してなる。なお、ZnS—SiO₂系透明層とSiO₂系透明層の膜厚をそれぞれ85 nm及び120 nmとした。

【0076】本実施例1と同様にして、二酸化チタンの再生成量、すなわち、案内溝のない部分に7.2%の反射

26

た。前記のように定義された信号変調度は、7.2%であった。直いで、1.1 Tの繰り返し信号が記録されたトラック上に3 Tの繰り返し信号をオーバーライト記録した。このときの記録は、図2に示すようなオーバーライト波形で行った。記録パワーを1.5 mW、消去パワーを9 mWとした。3 Tの信号の信号変調度は4.5%であった。このとき、1.1 T信号の消去比は3.0 dBであった。この例で作製された別の光ディスクを用いて、9 mWの連続光で初期化後、まず3 T信号を記録し、その後1.1 T信号をオーバーライトした場合も同様の結果が得られた。さらに、このような操作でオーバーライトを1000回行った後も信号変調度及び消去比の値はほとんど変化しなかった。消去パワーを1.2 mWにして常融消去を行った場合、オーバーライト回数が10回後、消去比が2.5 dB以下に低下し、1.1 Tの信号の変調度も5.0%となった。

【0078】次いで、レーザパワーを15mWと9mWとの間で変調して、E FM信号を記録し、これを波長780nmの光ヘッドを有するCD-ROMデクスタに装着し、エラー率（BLER）を測定した。このときのC1エラー率は0.3%と良好な値を示した。

【0079】上記と同じ実験を、記録パルスを複数のパルスに分割して行った。まず、1 T信号を記録する場合には、パルス幅115 nsのパルスを231 ns周期で11個発生させることによって行い、3 T信号を記録する場合には、同じパルスを同じ周期で3個発生させることによって行った。この方法で記録を行うと、記録データの対称性が増し、ノイズが減少した。また、この方法においてパルスの数を1個減じさせたり、1つのパルスから次のパルスまでの間のレーザパワーを0 mWあるいは再生光のパワー近くまで下げることににより、C1エッジが減少する効果があった。

【0.080】上記の実験に用いた記録層のGeとTeの含有量の比を0.30から0.70の間で、SbとSeの含有量の比を0.35から1.0の間の種々の範囲で変えた場合、上記と同じ結果が得られた。また、Ge・Teの含有量の比とSb・Seの含有量の比のそれぞれを一定に保って、(Ge・Te)と(Sb・Se)の含有量の比を0.01~0.4の範囲で変えた場合に上記と同様の結果が得られた。

【0081】 定例例3

定比例 1:2 用 $\sqrt{2} \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 六甲胺-水-冰醋酸-水

[illegible]

【例 1】已知函数 $f(x) = \frac{1}{x}$ ， $g(x) = \frac{1}{x^2}$ ， $h(x) = \frac{1}{x^3}$ ， $\varphi(x) = \frac{1}{x^4}$ ， $\psi(x) = \frac{1}{x^5}$ ， $\chi(x) = \frac{1}{x^6}$ ， $\eta(x) = \frac{1}{x^7}$ ， $\theta(x) = \frac{1}{x^8}$ ， $\omega(x) = \frac{1}{x^9}$ ， $\phi(x) = \frac{1}{x^{10}}$ ， $\delta(x) = \frac{1}{x^{11}}$ ， $\gamma(x) = \frac{1}{x^{12}}$ ， $\beta(x) = \frac{1}{x^{13}}$ ， $\alpha(x) = \frac{1}{x^{14}}$ ， $\lambda(x) = \frac{1}{x^{15}}$ ， $\mu(x) = \frac{1}{x^{16}}$ ， $\nu(x) = \frac{1}{x^{17}}$ ， $\xi(x) = \frac{1}{x^{18}}$ ， $\zeta(x) = \frac{1}{x^{19}}$ ， $\eta(x) = \frac{1}{x^{20}}$ ， $\theta(x) = \frac{1}{x^{21}}$ ， $\omega(x) = \frac{1}{x^{22}}$ ， $\phi(x) = \frac{1}{x^{23}}$ ， $\delta(x) = \frac{1}{x^{24}}$ ， $\gamma(x) = \frac{1}{x^{25}}$ ， $\beta(x) = \frac{1}{x^{26}}$ ， $\alpha(x) = \frac{1}{x^{27}}$ ， $\lambda(x) = \frac{1}{x^{28}}$ ， $\mu(x) = \frac{1}{x^{29}}$ ， $\nu(x) = \frac{1}{x^{30}}$ ， $\xi(x) = \frac{1}{x^{31}}$ ， $\zeta(x) = \frac{1}{x^{32}}$ ， $\eta(x) = \frac{1}{x^{33}}$ ， $\theta(x) = \frac{1}{x^{34}}$ ， $\omega(x) = \frac{1}{x^{35}}$ ， $\phi(x) = \frac{1}{x^{36}}$ ， $\delta(x) = \frac{1}{x^{37}}$ ， $\gamma(x) = \frac{1}{x^{38}}$ ， $\beta(x) = \frac{1}{x^{39}}$ ， $\alpha(x) = \frac{1}{x^{40}}$ ， $\lambda(x) = \frac{1}{x^{41}}$ ， $\mu(x) = \frac{1}{x^{42}}$ ， $\nu(x) = \frac{1}{x^{43}}$ ， $\xi(x) = \frac{1}{x^{44}}$ ， $\zeta(x) = \frac{1}{x^{45}}$ ， $\eta(x) = \frac{1}{x^{46}}$ ， $\theta(x) = \frac{1}{x^{47}}$ ， $\omega(x) = \frac{1}{x^{48}}$ ， $\phi(x) = \frac{1}{x^{49}}$ ， $\delta(x) = \frac{1}{x^{50}}$ ， $\gamma(x) = \frac{1}{x^{51}}$ ， $\beta(x) = \frac{1}{x^{52}}$ ， $\alpha(x) = \frac{1}{x^{53}}$ ， $\lambda(x) = \frac{1}{x^{54}}$ ， $\mu(x) = \frac{1}{x^{55}}$ ， $\nu(x) = \frac{1}{x^{56}}$ ， $\xi(x) = \frac{1}{x^{57}}$ ， $\zeta(x) = \frac{1}{x^{58}}$ ， $\eta(x) = \frac{1}{x^{59}}$ ， $\theta(x) = \frac{1}{x^{60}}$ ， $\omega(x) = \frac{1}{x^{61}}$ ， $\phi(x) = \frac{1}{x^{62}}$ ， $\delta(x) = \frac{1}{x^{63}}$ ， $\gamma(x) = \frac{1}{x^{64}}$ ， $\beta(x) = \frac{1}{x^{65}}$ ， $\alpha(x) = \frac{1}{x^{66}}$ ， $\lambda(x) = \frac{1}{x^{67}}$ ， $\mu(x) = \frac{1}{x^{68}}$ ， $\nu(x) = \frac{1}{x^{69}}$ ， $\xi(x) = \frac{1}{x^{70}}$ ， $\zeta(x) = \frac{1}{x^{71}}$ ， $\eta(x) = \frac{1}{x^{72}}$ ， $\theta(x) = \frac{1}{x^{73}}$ ， $\omega(x) = \frac{1}{x^{74}}$ ， $\phi(x) = \frac{1}{x^{75}}$ ， $\delta(x) = \frac{1}{x^{76}}$ ， $\gamma(x) = \frac{1}{x^{77}}$ ， $\beta(x) = \frac{1}{x^{78}}$ ， $\alpha(x) = \frac{1}{x^{79}}$ ， $\lambda(x) = \frac{1}{x^{80}}$ ， $\mu(x) = \frac{1}{x^{81}}$ ， $\nu(x) = \frac{1}{x^{82}}$ ， $\xi(x) = \frac{1}{x^{83}}$ ， $\zeta(x) = \frac{1}{x^{84}}$ ， $\eta(x) = \frac{1}{x^{85}}$ ， $\theta(x) = \frac{1}{x^{86}}$ ， $\omega(x) = \frac{1}{x^{87}}$ ， $\phi(x) = \frac{1}{x^{88}}$ ， $\delta(x) = \frac{1}{x^{89}}$ ， $\gamma(x) = \frac{1}{x^{90}}$ ， $\beta(x) = \frac{1}{x^{91}}$ ， $\alpha(x) = \frac{1}{x^{92}}$ ， $\lambda(x) = \frac{1}{x^{93}}$ ， $\mu(x) = \frac{1}{x^{94}}$ ， $\nu(x) = \frac{1}{x^{95}}$ ， $\xi(x) = \frac{1}{x^{96}}$ ， $\zeta(x) = \frac{1}{x^{97}}$ ， $\eta(x) = \frac{1}{x^{98}}$ ， $\theta(x) = \frac{1}{x^{99}}$ ， $\omega(x) = \frac{1}{x^{100}}$ ， $\phi(x) = \frac{1}{x^{101}}$ ， $\delta(x) = \frac{1}{x^{102}}$ ， $\gamma(x) = \frac{1}{x^{103}}$ ， $\beta(x) = \frac{1}{x^{104}}$ ， $\alpha(x) = \frac{1}{x^{105}}$ ， $\lambda(x) = \frac{1}{x^{106}}$ ， $\mu(x) = \frac{1}{x^{107}}$ ， $\nu(x) = \frac{1}{x^{108}}$ ， $\xi(x) = \frac{1}{x^{109}}$ ， $\zeta(x) = \frac{1}{x^{110}}$ ， $\eta(x) = \frac{1}{x^{111}}$ ， $\theta(x) = \frac{1}{x^{112}}$ ， $\omega(x) = \frac{1}{x^{113}}$ ， $\phi(x) = \frac{1}{x^{114}}$ ， $\delta(x) = \frac{1}{x^{115}}$ ， $\gamma(x) = \frac{1}{x^{116}}$ ， $\beta(x) = \frac{1}{x^{117}}$ ， $\alpha(x) = \frac{1}{x^{118}}$ ， $\lambda(x) = \frac{1}{x^{119}}$ ， $\mu(x) = \frac{1}{x^{120}}$ ， $\nu(x) = \frac{1}{x^{121}}$ ， $\xi(x) = \frac{1}{x^{122}}$ ， $\zeta(x) = \frac{1}{x^{123}}$ ， $\eta(x) = \frac{1}{x^{124}}$ ， $\theta(x) = \frac{1}{x^{125}}$ ， $\omega(x) = \frac{1}{x^{126}}$ ， $\phi(x) = \frac{1}{x^{127}}$ ， $\delta(x) = \frac{1}{x^{128}}$ ， $\gamma(x) = \frac{1}{x^{129}}$ ， $\beta(x) = \frac{1}{x^{130}}$ ， $\alpha(x) = \frac{1}{x^{131}}$ ， $\lambda(x) = \frac{1}{x^{132}}$ ， $\mu(x) = \frac{1}{x^{133}}$ ， $\nu(x) = \frac{1}{x^{134}}$ ， $\xi(x) = \frac{1}{x^{135}}$ ， $\zeta(x) = \frac{1}{x^{136}}$ ， $\eta(x) = \frac{1}{x^{137}}$ ， $\theta(x) = \frac{1}{x^{138}}$ ， $\omega(x) = \frac{1}{x^{139}}$ ， $\phi(x) = \frac{1}{x^{140}}$ ， $\delta(x) = \frac{1}{x^{141}}$ ， $\gamma(x) = \frac{1}{x^{142}}$ ， $\beta(x) = \frac{1}{x^{143}}$ ， $\alpha(x) = \frac{1}{x^{144}}$ ， $\lambda(x) = \frac{1}{x^{145}}$ ， $\mu(x) = \frac{1}{x^{146}}$ ， $\nu(x) = \frac{1}{x^{147}}$ ， $\xi(x) = \frac{1}{x^{148}}$ ， $\zeta(x) = \frac{1}{x^{149}}$ ， $\eta(x) = \frac{1}{x^{150}}$ ， $\theta(x) = \frac{1}{x^{151}}$ ， $\omega(x) = \frac{1}{x^{152}}$ ， $\phi(x) = \frac{1}{x^{153}}$ ， $\delta(x) = \frac{1}{x^{154}}$ ， $\gamma(x) = \frac{1}{x^{155}}$ ， $\beta(x) = \frac{1}{x^{156}}$ ， $\alpha(x) = \frac{1}{x^{157}}$ ， $\lambda(x) = \frac{1}{x^{158}}$ ， $\mu(x) = \frac{1}{x^{159}}$ ， $\nu(x) = \frac{1}{x^{160}}$ ， $\xi(x) = \frac{1}{x^{161}}$ ， $\zeta(x) = \frac{1}{x^{162}}$ ， $\eta(x) = \frac{1}{x^{163}}$ ， $\theta(x) = \frac{1}{x^{164}}$ ， $\omega(x) = \frac{1}{x^{165}}$ ， $\phi(x) = \frac{1}{x^{166}}$ ， $\delta(x) = \frac{1}{x^{167}}$ ， $\gamma(x) = \frac{1}{x^{168}}$ ， $\beta(x) = \frac{1}{x^{169}}$ ， $\alpha(x) = \frac{1}{x^{170}}$ ， $\lambda(x) = \frac{1}{x^{171}}$ ， $\mu(x) = \frac{1}{x^{172}}$ ， $\nu(x) = \frac{1}{x^{173}}$ ， $\xi(x) = \frac{1}{x^{174}}$ ， $\zeta(x) = \frac{1}{x^{175}}$ ， $\eta(x) = \frac{1}{x^{176}}$ ， $\theta(x) = \frac{1}{x^{177}}$ ， $\omega(x) = \frac{1}{x^{178}}$ ， $\phi(x) = \frac{1}{x^{179}}$ ， $\delta(x) = \frac{1}{x^{180}}$ ， $\gamma(x) = \frac{1}{x^{181}}$ ， $\beta(x) = \frac{1}{x^{182}}$ ， $\alpha(x) = \frac{1}{x^{183}}$ ， $\lambda(x) = \frac{1}{x^{184}}$ ， $\mu(x) = \frac{1}{x^{185}}$ ， $\nu(x) = \frac{1}{x^{186}}$ ， $\xi(x) = \frac{1}{x^{187}}$ ， $\zeta(x) = \frac{1}{x^{188}}$ ， $\eta(x) = \frac{1}{x^{189}}$ ， $\theta(x) = \frac{1}{x^{190}}$ ， $\omega(x) = \frac{1}{x^{191}}$ ， $\phi(x) = \frac{1}{x^{192}}$ ， $\delta(x) = \frac{1}{x^{193}}$ ， $\gamma(x) = \frac{1}{x^{194}}$ ， $\beta(x) = \frac{1}{x^{195}}$ ， $\alpha(x) = \frac{1}{x^{196}}$ ， $\lambda(x) = \frac{1}{x^{197}}$ ， $\mu(x) = \frac{1}{x^{198}}$ ， $\nu(x) = \frac{1}{x^{199}}$ ， ξ

[illegible]

27

を第5フラット室で厚さ35nmのAu-Cu反射層を順次形成した。最後に紫外線硬化樹脂保護層をスピンコートによって形成した。この実施例で得られた光記録媒体の断面図を図9に示す。光記録媒体は、ホリカーナ系樹脂基板1と、Au-Cu系金属層2と、ZnS-SiO₂系第1保護層3と、Ge-Te-Se系記録層4

Au₁₀Co₁金屬層およびAu₁₀Co₁反射層: 0.345 ~ 5.069 μ m

(ZnS)₂ (SiO₂)₁ 第1および第2保護層: 2, 0 0, 0₁

Ge₂Te₃Se₅記錄層: 3.85 ± 0.54 i (非晶質)

6. 4 1 2. 9 1 1 (4 1 1 1)

【0083】上記のようにして作製したディスクを、実施例1と同様にして自動焦点合わせを行った。自動焦点合わせを行なから、さらに案内溝の中心に光スポットの中心が常に一致するように、ヘッドを駆動してトラックキングを行った。このとき、特別に作製した案内溝のない部分での反射率は7.1%、案内溝の部分での反射率は6.7%が得られた。

【0084】次にドラッキングを行いながら、9mWのレーザ光を連続的に照射することによって記録トラック上の記録層を加熱し、各元素を反応、結晶化させて初期化を行った。初期化後の反射率は、案内溝のない部分で25%、案内溝の部分で21%となった。このとき、記録層には大きな物理的な変形は認められなかった。

【0.085】次に、ディスクの線速を1.2 m/sに保ち、1.1 Tの繰り返し信号を記録パワー1.5 mWで記録したところ、記録部分の反射率は6.7%に上昇した。実施例1で定義した信号変調度は6.9%となる。なお、このときの記録は、図2に示すようなサブパイロット波で行った。消費パワーは9 mWとした。これらのパワーを一定に保ち、3 Tの繰り返し信号をサブパイロットしたところ、信号変調度4.5%が得られた。このとき、1.1 T信号の消費比は3.0 dBであった。

【0086】上記の工程により作製したダイオードを、9 mWの連続光で初期生光、11 T 1 信号を記録した。その後11 T 1 信号をオーバースhootした場合も同様の結果が得られた。また、オーバースhoot 1000回以上行った場合これらの値はほとんど変化しなかった。消費電力を4.2 mWに上げて溶融消去を行った場合は、オーバースhoot が10回で消去比が25 dB以下に低下し、11 T 1 信号の変調度も50%となった。

【0087】測定に用いたRFパワーは15mWと9mWの2段階で変動し、RF信号を記録した際の波長7

[illegible]

28

と、ZnS—SiO₂系第2保護層5と、Au—Cr系反射層6と、紫外線硬化樹脂保護層7とからなる。

【0082】各層を形成する材料の、波長780nmの光に対する屈折率および消光係数を測定したところ、以下の通りであった。

発生させることによって行った。この方法で記録を行うと、記録マークの対称性が増し、ジッターが減少した。また、この方法においてハルスの数を1個減少させた。つまり、1つのハルスから次のハルスまでの間のレーザーパワーを0 mWあるいは再生光のパワー近くまで下げることにより、さらにジッターが減少し、エラー率も減少する効果があった。また、各ハルスのハルス幅を変え、先頭ハルスに近いほどハルス幅を短くすると、再結晶化を防ぐ効果が見られた。このとき、先頭ハルスに近いほどパワーを大きくするとさらに効果があった。9 mWの連続光で消去を行った後、ダイレクトオーバーライトによって新しい情報を書き込んだところ、連続光消去を行わない場合に比べてジッターが減少した。

【0089】上記の実験に用いた記録層のGとTeの含有量の比を0.30から0.70の間の範囲で変えた場合、またSeの含有量を0.01から0.3の間の範囲で変えた場合にも上記と同様の結果が得られた。

【0090】なお、上記範囲において消費エネルギーを上げ、溶融消費を行った場合にはGeとTeの含有量の比、またSeの含有率にかかわらず、書換回数10回で消費比が25dB以上になった。

【００９１】記録層と保護層の間に、記録層に接した生なすとも一方に界面層を設けるなど、書き換え回数を向上させる効果がある。また、この界面層は、記録層の結晶化過程を制御する効果もある。この界面層として、実施例１に記載したものを用いることができる。このとき、金属あるいは導体材料など、記録・再生用光に対して吸収を持つ材料を用いる場合には、その膜厚が１０ｎｍ以下であるのが好ましい。上記界面層は必ずしも均一に形成される必要はなく、アスペクト状に形成されていても同様の効果がある。

【0092】 主として、記号層を2層に分割するときに、記

[illegible]

29

0 nm以下であることが好ましい。また、中間層も必ずしも均一に形成される必要はなく、フィラメント状に形成されていてもよい。

【0093】記録層中に実施例1で用いたようなきわめて小さい針状磁性体を均一に分散あるいは析出させたところ、これらを核として結晶化が促進され、また、外部磁場中で記録を行ったときに、外部磁場だけで記録した場合と異なる構造の結晶状態あるいは非晶質状態を造ることができた。

【0094】本発明の記録層は単一の円形光スポットによるオーバーライトが可能であるが、これらの記録層は、一旦消去した後記録を行うか、あるいは重ね書きによって記録書き換えを行う場合、同じ記録トラックに前に書かれていた信号を完全に消去することはできず、消え残りが発生する。消え残りは、実施例1で述べた方法により解消することができる。これらの方法は、本発明の材料に限らず、相変化などの原子配列変化によって記録する他の材料に適用しても消え残り抑制に有効である。

【0095】本実施例で得られた記録媒体から記録層部分のみを取り出して60℃相対湿度95%の条件下に1000時間置いて耐酸化性試験を実施した。1000時間後の記録層部分は、ほとんど酸化されていなかった。

【0096】上記実施例1〜3では保護膜として(ZnS)₂(SiO₂)₂を用いたが、これに代えて、SiO₂、SiO₂、Y₂O₃やAlN、Si₃N₄などの酸化物や窒化物、Sb₂S₃などの硫化物、SnSe₂、SbSe₂などのセレン化物、CeF₃などの弗化物、または非晶質Si、TiB₂、B₄C、BCやこれに類似する組成の化合物、あるいはこれらの混合物を用いてもよい。また、反射層として、Au、Coの一部または全部を置換してAu、Ag、Cu、Fe、Al、Cr、Ti、Pd、Pt、W、Ta、Mo、Cr、Niなど、あるいはこれら同様の合金を用いてもよい。基板として、ポリカーボネートの代わりに、紫外線硬化樹脂層を表面に形成した化学強化ガラス、ポリサレネイ、エポキシ、アクリル樹脂などを用いてもよい。

【0097】比較例1

第1保護層の膜厚を25 nmとした以外は、実施例1と同様にしてディスクを作製した。このディスクを、実施例1と同様の方法で記録・再生を行った。このディスクの記録層1、案内溝のない部分で20%の反射率、案内

30

低下せず、完全な記録が行われていなかった。このように、このディスクは初期状態の反射率が高いため、感度よく記録を行うことができなかった。

【0099】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、低レーザーパワーで感度よく記録可能であり且つ記録の書き換えも多数回可能な光記録媒体を得ることができた。本発明の記録媒体1、反射率及び信号変調度の点でCD規格を満足するため、CDプレーヤやCD-ROMドライブでの再生が可能となる。本発明の相変化型記録媒体は記録時に記録マークの变形が極めて少ないため、マークエッジ方式の記録・再生に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で得られた光記録媒体の構造を示す断面図である。

【図2】本発明の実施例1におけるオーバーライト用記録レーザ波形を示す図である。

【図3】本発明の実施例2で得られた光記録媒体の構造を示す断面図である。

【図4】記録層が非晶質状態にある場合の反射の様子を示す概念図である。

【図5】図4の反射が支配的である場合に、第1保護膜及び第2保護膜の膜厚に対する反射率を示すグラフである。

【図6】記録層が結晶状態にある場合の反射の様子を示す概念図である。

【図7】図6の反射が支配的である場合に、第1保護膜及び第2保護膜の膜厚に対する反射率を示すグラフである。

【図8】古い記録マーク上に新しい記録マークが重ね書きされる場合の記録レーザ光の反射率とレーザパワーを示す

【図9】本発明の実施例3で得られた光記録媒体の構造を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 ポリカーボネート基板
- 2 Au—Co系窒化物
- 3 ZnS—SiO₂系第1保護層
- 4 Ge—Te—Sb—Se系記録層
- 5 ZnS—SiO₂系第2保護層
- 6 Au—Co系反射層
- 7 紫外線硬化樹脂保護層

【0098】また、本発明の記録媒体は、記録層の厚さを0.1 μm以下にすることが好ましい。また、記録層の厚さを0.1 μm以下にすることが好ましい。

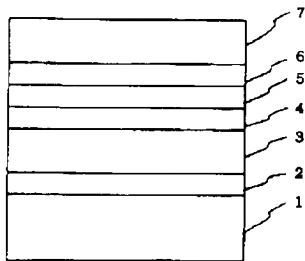
【0098】また、本発明の記録媒体は、記録層の厚さを0.1 μm以下にすることが好ましい。また、記録層の厚さを0.1 μm以下にすることが好ましい。

【0098】また、本発明の記録媒体は、記録層の厚さを0.1 μm以下にすることが好ましい。また、記録層の厚さを0.1 μm以下にすることが好ましい。

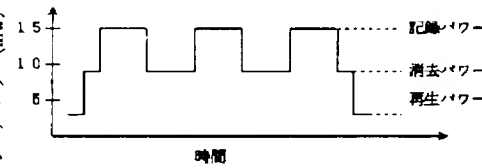
- 2 2 反射光4
 2 3 等反射率線
 2 4 最大反射率を示す等反射率線
 2 5 最小反射率を示す等反射率線

- 2 6 反射光2
 3 1 古い記録マーク
 3 2 新しい記録マーク

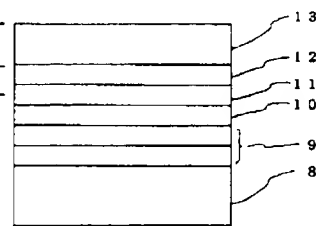
【図1】



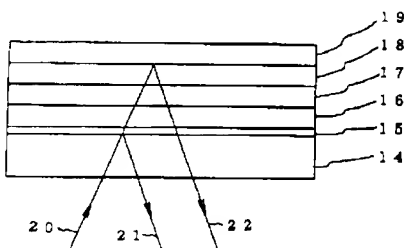
【図2】



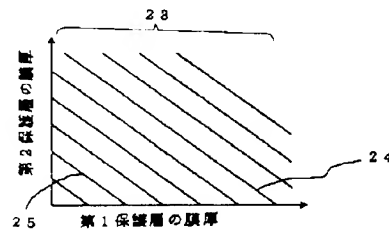
【図3】



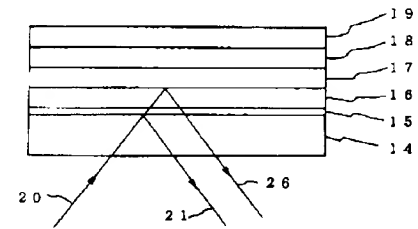
【図4】



【図5】

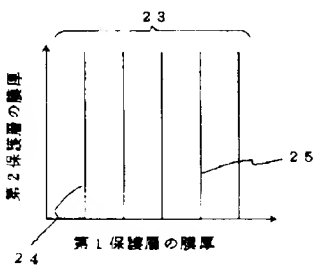


【図6】



【図9】

【図7】



【図8】

